Beiträge zur Kenntniss der Alcaloide

von

Berberis aquifolium Nutt.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich Alexander-Universität zu Erlangen

behufs

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

Charles Frederic Stubbe

aus Hamburg.

MARBURG.

Druck von Joh. Hamel

1890.

Beiträge zur Kenntniss der Alcaloide

von

Berberis aquifolium Nutt.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich Alexander-Universität zu Erlangen

behufs

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

Charles Frederic Stubbe
aus Hamburg.

MARBURG.
Druck von Joh. Hamel
1890.

Meiner hochverehrten Tante der

Frau Auguste Jauch

in Hamburg .

in dankbarer Liebe gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0059

Ueber die Bestandtheile in der Wurzel von Berberis vulgaris L. liegen bereits Arbeiten von Wacker[1]) und Hesse[2]) vor, dagegen findet sich in der Literatur bis jetzt noch keine eingehendere Abhandlung über diejenigen der Wurzel von Berberis aquifolium Nutt.

In einer sehr kurzen Angabe berichtet H. B. Parsons[3]), dass er in der Wurzel von Berberis aquifolium sowohl Berberin, als auch Oxyacanthin nachgewiesen habe. Eine weitere Notiz findet sich von C. Jungk[4]), wonach die Wurzel von Berberis aquifolium ausser Berberin noch ein Alcaloid, von Jungk Mahonia genannt, enthält.

In Erwägung dieser lückenhaften Angaben schien es daher von Interesse zu sein, die Bestandtheile der Wurzel von Berberis aquifolium Nutt. festzustellen, sowie ferner zu constatiren, ob die Bestandtheile der letzteren mit denen der Wurzel von Berberis vulgaris L. übereinstimmen, bezüglich in Beziehung stehen.

Während Berberis vulgaris L. in Deutschland überall verbreitet vorkommt, findet sich Berberis aquifolium Nutt. nur bei uns als immergrüner Zierstrauch in Gärten angepflanzt. In Nord-Amerika wächst dagegen Berberis aquifolium wild und ist dort die Wurzel derselben, zumal das aus derselben dargestellte Fluid-Extract ein geschätztes Heilmittel.

---

1) Wacker, chem. Centralblatt 1861. S. 322.
2) Hesse, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1886. S. 3190.
3) Parsons, Jahresbericht der chem. Ges. 1882. S. 1172.
4) New. Preparations 1879. S. 161.

Durch die Freundlichkeit meines verehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, gelangte ich in den Besitz von 7 Kilo zerschnittener Wurzel und von 1 Kilo Fluid-Extract von Berberis aquifolium, und stellte ich auf Anregung desselben, sowohl das Berberin, als auch das Oxyacanthin und Berbamin, sowie weiter auch das Phytosterin aus der Wurzel und dem Fluid-Extracte dar.

Ich theile im Nachstehenden meine Untersuchungen darüber mit und sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle dem Herrn Prof. Dr. E. Schmidt meinen verbindlichsten Dank für die Uebermittlung der Wurzel und des Extracts auszusprechen.

Darstellung der Alcaloide aus der Wurzel von Berberis aquifolium.

Um die Alcaloide aus der Wurzel von Berberis aquifolium zu erhalten, verfuhr ich im Wesentlichen nach dem Verfahren, welches Hesse[1]), bei der Verarbeitung der Wurzel von Berberis vulgaris anwandte und zwar folgendermassen:

Die Wurzel von Berberis aquifol. wurde mit Weingeist, der mit Essigsäure angesäuert war, in einem Extractions-Apparate, nach Art des Soxhlet'schen Apparats heiss ausgezogen; die vereinigten Auszüge wurden hierauf grösstentheils vom Alkohol durch Destillation befreit und schliesslich das syrupdicke Extract colirt. Hierbei blieb eine braunschwarze, schmierige Masse zurück, auf die ich später zurückkommen werde.

Der auf obige Weise erhaltene dunkelbraun gefärbte Auszug wurde mit dem Fluid-Extracte gemischt und dieses Gemisch, um das Berberin als schwerlösliches Sulfat auszuscheiden, mit 500 Th. Schwefelsäure und 1000 Th. Wasser versetzt. Nach Verlauf von 48 Stunden hatte sich das Berberin-Sulfat ausgeschieden, dasselbe wurde daher gesammelt und einigemale aus heissem, destillirten Wasser umkrystallisirt. Dieses so erhaltene schwefelsaure Berberin besass zwar eine schöne, gelbe Farbe, konnte jedoch durch Umkrystallisiren nicht von den Spuren Chlor, bezüglich salzsaurem Berberin befreit werden. Letzteres gelang jedoch mit Leichtigkeit durch eine Umsetzung desselben in Aceton-Berberin und Rückverwandlung dieser Verbindung in schwefelsaures Salz.

1) Hesse, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1886. S. 3190.

Diese Reinigungsweise des Berberins werde ich später noch weiter erörtern.

Der von Berberin befreite Auszug der Wurzel von Berberis aquifolium wurde sodann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, es fiel hierdurch ein grauweisser Niederschlag aus, der behufs weiterer Reinigung nach dem Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst wurde, um wiederum mit Ammoniak gefällt zu werden. Dieser hierauf von Neuem in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöste Niederschlag wurde alsdann mit schwefelsaurem Natrium versetzt, wodurch sich eine schmierige, braune Masse abschied, die durch Abgiessen von der darüber befindlichen Flüssigkeit befreit wurde. Diese Masse wurde wiederum in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, alsdann mit Ammoniak wieder ausgeschieden; dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt, um hierdurch den Niederschlag rein, möglichst harzfrei, zu erhalten. Ich versuchte nun aus der alkoholischen Lösung des Niederschlags, sowie aus einer schwefelsäurehaltigen Lösung derselben Krystalle zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Die Flüssigkeit wurde daher wieder mit Ammoniak versetzt, der entstandene Niederschlag hierauf getrocknet nnd mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt. Bei dieser Extrahirung erhielt ich, nachdem der Aether durch Abdestilliren entfernt war, eine firnissartige, gelbliche Masse, die in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, nach einiger Zeit Krystalle abschied. Da dieselben jedoch noch nicht vollkommen farblos waren, so wurden dieselben aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise rein weiss erhalten.

Die nach der Behandlung mit schwefelsaurem Natrium von der braun schmierigen Masse abgegossene und filtrirte Flüssigkeit versetzte ich mit Natriumnitrat im Ueberschuss; auch hierdurch wurde eine schmierige, braune Masse abgeschieden, die ich von der Flüssigkeit trennte. Die braune Masse habe ich in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst,

darauf die so erzielte Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch ein grauweisser Niederschlag entstand, der von der Flüssigkeit getrennt, etwas ausgewaschen wurde.

Weder aus der alkoholischen, noch aus der schwefelsäurehaltigen Lösung des Ammoniak-Niederschlages konnte ich jedoch Krystalle gewinnen, deshalb wurde der Ammoniak-Niederschlag getrocknet und ebenfalls mit Aether extrahirt. Die ätherischen Auszüge wurden durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit, die zurückgebliebene, firnissartige Masse alsdann in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die Flüssigkeit zur Krystallisation bei Seite gestellt. Auf diese Weise erzielte ich nach einiger Zeit schöne Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein weiss erhalten wurden.

Hesse[1]) nannte die durch Natriumsulfat abgeschiedene Base Oxyacanthin, die durch Natriumnitrat fällbare dagegen Berbamin.

Ich hatte nach dieser Methode ungefähr fünf Gramm reines schwefelsaures Oxyacanthin und fünf Gramm reines schwefelsaures Berbamin erhalten.

Die nach der Extraction mit Aether verbliebenen Rückstände wurden abermals in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, aus dieser Lösung die Base hierauf durch Ammoniak wieder ausgeschieden. Es gelang mir jedoch nicht, aus irgend einem Lösungsmittel, wie aus Alkohol, Aceton sowie Chloroform, nachdem die Base in demselben gelöst war, Krystalle aus demselben zu gewinnen. Hesse weist in seiner Arbeit über Berberis vulgaris auch darauf hin, dass die Darstellung des Oxyacanthins mit grossem Verluste verknüpft sei, da stets nur firnissartige Massen erzielt wurden und kann auch ich dieses bei der Berberis aquifolium bestätigen;

1) Hesse, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1886. S. 3190.

diese braunen Massen entzogen sich jeder erfolgreichen Behandlung.

Ausser den selbst dargestellten Alcaloiden, verwendete ich zur Untersuchung zehn Gramm käufliches Oxyacanthin, welches wahrscheinlich aus der Wurzel von Berberis vulgaris dargestellt war. Dieses bestand aus einem gelben, amorphen Pulver, welches jedoch keinen Anspruch auf reines Oxyacanthin machen konnte.

Dasselbe wurde zur Reinigung so lange mit Aether extrahirt bis nichts mehr in Lösung ging. Es blieb eine schwarze, harzige Masse zurück, die ich in schwefelsäurehaltigem Wasser löste, ohne jedoch hierdurch Krystalle aus dieser Lösung gewinnen zu können.

Das durch Aether gelöste Oxyacanthin habe ich durch Abdestilliren vom Aether befreit, hierauf die zurückbleibende firnissartige Masse in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Natriumsulfat versetzt.

Hierdurch schied sich eine braune Masse aus, die in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, als grauweisser Niederschlag durch Ammoniak wieder gefällt wurde; abermals in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, krystallisirte nach einiger Zeit das schwefelsaure Salz in warzenförmigen Krystallen aus, welches durch schliessliches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Ich erhielt fast drei Gramm schwefelsaures Oxyacanthin.

Die von dem Natriumsulfat-Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde mit Natriumnitrat versetzt, hierbei schied sich abermals ein Niederschlag aus, der zur weiteren Reinigung in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Ammoniak als grauweisser Niederschlag wieder gefällt wurde. Dieser Niederschlag wurde hierauf zu dem gleichen Zweck nochmals in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, jedoch konnte ich aus dieser Lösung keine Krystalle gewinnen; es

resultirten nur harzartige Massen, die nicht näher charakterisirt werden konnten.

Auf diese vorher angegebene Weise habe ich also aus der Wurzel von Berberis aquifolium folgende Alcaloide erhalten:

1. das schwefelsaure Berberin,
2. das schwefelsaure Oxyacanthin,
3. das schwefelsaure Berbamin,

aus dem käuflichen Präparate:

4. das schwefelsaure Oxyacanthin.

Ich habe nun das schwefelsaure Oxyacanthin, das schwefelsaure Berbamin und das reine, aus dem käuflichen Oxyacanthin dargestellte schwefelsaure Oxyacanthin einer näheren Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich folgen lasse.

Verhalten des schwefelsauren Oxyacanthins, des schwefelsauren Berbamins und des aus dem käuflichen Oxyacanthin dargestellten schwefelsauren Salzes gegen Reagentien.

Je ein Körnchen der schwefelsauren Alcaloide wurde mit folgenden Reagentien auf dem Uhrglase zusammengebracht; sie gaben folgende übereinstimmende Reactionen:

Reagens:	Schwefelsaur. Oxyacanthin I	Schwefelsaur. Berbamin.	Schwefelsaur. Oxyacanthin II.
mit concentr. Schwefelsäure	gelbliche Färb. auf Zusatz von HNO^3 röthlich werdend.	gelbliche Färb. auf Zusatz von HNO^3 röthlich werdend.	gelbliche Färb. auf Zusatz von HNO^3 röthlich werdend.
mit concentr. Salpetersäure	rothbraune Färb., auf Zusatz von H^2SO^4 unverändert.	rothbraune Färb., auf Zusatz von H^2SO^4 unverändert.	rothbraune Färb., auf Zusatz von H^2SO^4 unverändert.
mit Frochde's Reagens	violette Färb. allmälig gelb werdend.	violette Färb. allmälig gelb werdend.	violette Färb. allmälig gelb werdend.
mit Vanadin Schwefelsäure	violette Färb. allmälig röthlich werdend.	violette Färb. allmälig röthlich werdend.	violette Färb. allmälig röthlich werdend.

Gegen die hauptsächlichsten Alcaloid-Reagentien verhalten sich die schwefelsauren Alcaloide folgendermassen:

Die Lösung 1 : 1000; schmeckt intensiv bitter.

Reagens: mit	Schwefelsaures Oxyacanthin I.	Schwefelsaures Berbamin	Schwefelsaures Oxyacanthin II.
Molybdänphosphors.	gelbliche Fällung	gelbliche Fällung	gelbliche Fällung
Phosphor. Wolframs.	weisse Fällung	weisse Fällung	weisse Fällung
Wismuthjodidjodk.	braunrothe Fällung	braunrothe Fällung	braunrothe Fällung
Quecksilberchlorid	—	—	—
Gerbsäure	—	—	—
Erdmann's Reagens	allmälig gelb werdend	allmälig gelb werdend	allmälig gelb werdend
Froehde's Reagens	—	—	—
Platinchlorid	gelblich weisse Fällung	gelblich weisse Fällung	gelblich weisse Fällung
Vanadin Schwefelsäure	—	—	—
Chlorwasser	—	—	—
Bromwasser	—	—	—
Pikrinsäure	gelblich weisse Fällung	gelblich weisse Fällung	gelblich weisse Fällung

Die Lösung 1 : 10 000: mit noch etwas bitterem Geschmacke.

Reagens: mit	Schwefelsaures Oxyacanthin I.	Schwefelsaures Berbamin	Schwefelsaurss Oxyacanthin II.
Molybdänphosphors.	geringe Trübung	geringe Trübung	geringe Trübung
Phosphor. Wolframs.	geringe Trübung	geringe Trübung	geringe Trübung
Wismuthjodidjodk.	Trübung	Trübung	Trübung
Quecksilberchlorid	Trübung	Trübung	Trübung
Gerbsäure	—	—	—
Erdmann's Reagens	—	—	—
Froehde's Reagens	—	—	—
Platinchlorid	—	—	—
Vanadin Schwefelsäure	—	—	—
Chlorwasser	—	—	—
Bromwasser	—	—	—
Pikrinsäure	geringe Trübung	geringe Trübung	geringe Trübung

Die Lösung 1 : 100 000 ist geschmacklos und giebt mit den Alcaloid-Reagentien keine Reactionen mehr.

Zusammensetzung des Oxyacanthins aus der Wurzel von Berberis aquifolium.

Was die Zusammensetzung des Oxyacanthins anbetrifft, so herrschen bis jetzt verschiedene Ansichten darüber.

Wacker[1]), der dasselbe aus der Wurzel von Berberis vulgaris L. darstellte, gab dem Alcaloid die Formel $C^{32}H^{23}NO^{11}$ und fand derselbe bei der Elementar-Analyse folgende Zahlen:

C	60,264
H	7,526
N	4,514
O	27.696

Hesse[2]) der sowohl das Oxyacanthin, als auch das Berbamin aus derselben Wurzel isolirte, gab dem Oxyacanthin die Formel $C^{19}H^{21}NO^{3}$; bei der Elementar-Analyse fand derselbe folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
C	73,26	73,13	72,62
H	6,87	6,80	6,90
N	4,51	4,52	

berechnet für $C^{19}H^{21}NO^{3}$:

C	73,31
H	6,75
N	4,50

Derselbe hat jedoch auch Werthe erzielt, die mit der Formel $C^{18}H^{19}NO^{3}$ übereinstimmen:

1) Wacker, chem. Centralblatt 1861. S. 322.
2) Hesse, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1886. S. 3190.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	72,88	72,55	72,86
H	6,96	6,71	6,66

berechnet für $C^{18}H^{19}NO^3$:

C	72,72
H	6,39
N	4,71

Jungk[1]) hat ein Alcaloid aus der Wurzel von Berberis aquifolium dargestellt, indem er den durch Ausfällen mit Ammoniak gewonnenen Niederschlag mit Aether auszog. Dieses Alcaloid stellte ein gelbes amorphes Pulver dar, welches Jungk zur Analyse verwandt hat. Wie derselbe zugiebt, glaubt er die Base nicht genügend rein erhalten zu haben, trotzdem hat derselbe hierfür die Formel $C^{14}H^{19}NO^4$ aufgestellt. Jungk fand bei der Elementar-Analyse des amorphen Pulvers folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C.	63,40	63,396
H.	7,12	7,169
N.	5,30	5,283
O.	24,18	24,150

Auch ich habe versucht die reine Base zu gewinnen, doch scheint dieses mit Schwierigkeiten verknüpft zu sein, da dieselbe nicht krystallisirte; deshalb habe ich zu meinen Analysen das schwefelsaure Salz, welches sehr gut krystallisirte, sowie die aus demselben dargestellten Gold- und Platin-Salze verwandt.

1) New. Preparations 1879. S. 161.

Oxyacanthin-Sulfat.

$(C^{18}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$.

Wasser und Schwefelsäure Bestimmung des schwefelsauren Oxyacanthin's.

0,2850 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet: 0,0138 = 4,91 % H^2O. 0,2538 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,0818 $BaSO^4$=11,06 % SO^3:

Berechnet für $(C^{18}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$:

SO^3 = 11,56 %

H^2O = 4,94 %

Gefunden:

SO^3 = 11,06 %

H^2O = 4,91 %

Berechnet für $(C^{19}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$:

SO^3 = 11,11 %

H^2O = 5,00 %

Oxyacanthin-Platinchlorid.

$(C^{18}H^{19}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4H^2O$.

(Pt. = 194,4)

Um die Moleculargrösse des Oxyacanthins zu ermitteln, stellte ich das Platin-Salz dar und zwar auf folgende Weise:

Das schwefelsaure Alcaloid wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Der flockig, gelblich weisse Niederschlag wurde durch Absaugen mittelst einer Saugpumpe von der Mutterlauge befreit,

mit etwas Wasser nachgewaschen und hierauf auf einem Thonteller getrocknet. Ich versuchte dieses Platin-Doppelsalz umzukrystallisiren, jedoch ohne Erfolg: ich habe daher das amorphe Salz zu meinen Analysen verwandt:

0.2682 Substanz erlitten bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,01840 = 6,54 % Wasser. 0,1686 der bis zum constanten Gewicht Gewicht getrockneten Substanz hinterliessen beim directen Glühen im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht 0,0326 Pt. = 19,22 % Pt.

Die Elementar-Analyse dieses Platin-Doppelsalzes mit chromsauren Blei und vorgelegter Kupferspirale, welche reducirt worden war, ergab:

0,2488 der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte:

CO^2 = 0,3890 entsprechend C = 42,64 %
H^2O = 0,1082 entsprechend H = 4,83 %

Berechnet für $(C^{18}H^{19}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4H^2O$:

C = 43,07 %
H = 3,98 %
Pt = 19,38 %
H^2O = 6,69 %

Gefunden:

C = 42,64 %
H = 4,83 %
Pt = 19,22 %
H^2O = 6,45 %

Berechnet für $(C^{19}H^{21}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4\ H^2O$:

C = 44,21 %
H = 4,27 %
Pt = 18,85 %
H^2O = 6,51 %

Oxyacanthin-Goldchlorid.

$(C^{18}H^{19}NO^3)AuCl^3 + HCl + 3H^2O.$

(Au = 196,7)

Ausser dem Platin-Doppelsalze habe ich das Golddoppelsalz des Oxyacanthins dargestellt und zwar in folgender Weise:

Das schwefelsaure Alcaloid wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung hierauf mit Goldchlorid-Chlorwasserstoff versetzt. Es entstand ein flockiger, röthlich gelber Niederschlag, der mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt mit etwas Wasser nachgewaschen, auf einem Thonteller getrocknet wurde. Es gelang nicht, dieses Goldsalz im crystallisirten Zustande darzustellen und musste ich daher das amorphe, röthlich gelbe Pulver zur Analyse benutzen.

0,2264 Substanz erlitten bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0178 = 7,86 % Wasser.

0,2082 Substanz ebenso behandelt 0,0157 = 7,51 % Wasser. 0,2060 der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim directen Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0634 Au = 30,77 % Au.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2300 von der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsauren Blei und vorgelegter, reducirter Kupferspirale:

0,2481 CO^2 = 34,02 % C
0,0654 H^2O = 3,74 % H

Aus diesen gefundenen Werthen ergiebt sich folgende Formel:

$$(C^{18}H^{19}NO^3)AuCl^3 + HCl + 3H^2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C	33,92	34,02	
H	3,14	3,74	
Au	30,89	30,77	
H^2O	7,81	7,86	7,51

Berechnet für $(C^{19}H^{21}NO^3)AuCl^3 + HCl + 3H^2O$:

C = 35,039
H = 3,38
Au = 30,228
H^2O = 7,66

II.

Zusammensetzung des schwefelsauren Berbamins aus der Wurzel von Berberis aquifolium.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt, nannte Hesse[1]) das Alcaloid, welches er durch Ausfällen aus der Wurzel von Berberis vulgaris mit Natriumnitrat erhielt, Berbamin und stellte derselbe folgende Formel für dasselbe auf:

$$C^{18}H^{19}NO^3 + 2H^2O.$$

Die Analysen, welche Hesse von diesem Alcaloid ausführte, ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C. =	72.72	72,04	72,60
H. =	6,39	6,38	6,63

Dasselbe Alcaloid habe ich aus der Wurzel von Berberis aquifolium dargestellt und konnte ich die freie Base nicht krystallisirt erhalten, weshalb ich das schwefelsaure Salz, welches sehr gut krystallisirte, sowie das Platin- und Goldsalz aus demselben darstellte und analysirte.

Wasser und Schwefelsäure Bestimmung des schwefelsauren Berbamins aus der Wurzel von Berberis aquifolium.

0,4532 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet 0,0390 = 8,6% H^2O.

0,2250 Substanz ebenso behandelt verloren 0,018 = 8% H^2O.

1) Hesse, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1886. S. 3190.

0,1220 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,0396 $BaSO^4$ = 11,03% SO^3.

0,1240 getrocknete Substanz ebenso behandelt gaben 0,04 $BaSO^4$ = 11,07% SO^3: berechnet für $(C^{18}H^{19}NO^2)^2 H^2SO^4 + 3\frac{1}{2}HO$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
SO^3	11,56%;	11,03;	11,07;
H^2O	8,34%;	8,6;	8,0.

Berbamin-Platinchlorid.

$(C^{18}H^{19}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4\frac{1}{2}H^2O$.

(Pt = 194,4).

Zur Moleculargrössebestimmung habe ich auch das Platindoppelsalz genau wie das Oxyacanthin-Platinchlorid dargestellt. Ich fand bei der Analyse desselben folgende Zahlen.

0,3882 Substanz erlitten bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0296 = 7,62% H^2O.

0,3586 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz hinterliess im Porzellantiegel direct bis zum constanten Gewicht geglüht 0,0684 Pt = 19,07% Pt.

0,1924 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3006 CO^2 = 42,61 C;

0,0882 H^2O = 5,09 H.

Berechnet für $(C^{18}H^{19}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4\frac{1}{2}H^2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	43,07;	42,61;
H	3,98;	5,09;
Pt	19,38;	19,07;
H^2O	7,47;	7,62.

Berbamin-Goldchlorid.

$C^{18}H^{19}NO^3AuCl^3 + HCl + 3H^2O$.

(Au = 196,7.)

Das Berbamin-Goldchlorid habe ich auch aus dem schwefelsauren Berbamin, genau wie das Oxyacanthin-Goldchlorid dargestellt. Durch die Analyse fand ich folgende Zahlen:

0,2916 Substanz verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,023 = 7,88% H^2O.

0,2610 Substanz ebenso behandelt verloren 0,0184 = 7,81% H^2O.

0,2668 von der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz hinterliess beim directen Glühen im Porzellantiegel 0,084 Au = 30,109% Au.

0,2426 von der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz hinterliess ebenso behandelt 0,075 Au = 30,91% Au.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Daten:

0,2426 von der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,2993 CO^2 = 33,72% C;

0,0818 H^2O = 3,74% H.

Berechnet für $C^{18}H^{19}NO^3AuCl^3 + HCl + 3H^2O$:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 33,92;	33,72;	
H = 3,14;	3,74;	
Au = 30,89;	31,109;	30,91;
H^2O = 7,81;	7,88;	7,81.

III.

Zusammensetzuug des schwefelsauren Oxyacanthins aus dem käuflichen Präparate dargestellt.

Auch das schwefelsaure Oxyacanthin, welches ich aus dem käuflichen Präparate dargestellt habe, habe ich näher untersucht, ferner auch das Platin-Salz desselben, nach dem schon oben besprochenen Verfahren dargestellt, analysirt.

Oxyacanthin-Sulfat.

$(C^{18}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O.$

Wasser und Schwefelsäure Bestimmung desselben:

0,2080 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet 0,0108 = 5,19% H^2O.

0,1972 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,06 $BaSO^4$ = 10,96% SO^3.

Berechnet für $(C^{18}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
SO^3	11,56%;	11,06%;
H^2O	4,94%;	4,91%;

Berechnet für $(C^{19}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$:

SO^3 = 11,11%;

H^2O = 5,00%.

Oxyacanthin-Platinchlorid.

$(C^{18}H^{19}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4\frac{1}{2}H^2O.$

(Pt = 194,4.)

Dieses, auf dem vorher angegebenen Verfahren hergestellte Doppelsalz gab bei der Analyse folgende Daten:

0,2552 Substanz erlitten bis zum constanten Gewicht getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0184 = 7,35% H^2O.

0,2502 Substanz ebenso behandelt 0,0194 = 7,6% H^2O.

0,2358 von der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte beim directen Glühen im Porzellantiegel 0,0452 Pt = 19,17% Pt.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2318 von der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3620 CO^2 = 42,59 C;

0,1050 H^2O = 5,003 H.

Berechnet für $(C^{18}H^{19}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4^1/_2H^2O$:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	43,07;	42,59;	
H	3,98;	5,003;	
Pt	19,38;	19,17;	
H^2O	7,46;	7,35;	7,6.

Berechnet für $(C^{19}H^{21}NO^3)^2PtCl^4 + 2HCl + 4^1/_2H^2O$:

C = 44,21;

H = 4,27;

Pt = 18,85;

H^2O = 7,37.

Aus den vorhergehenden Analysen zieht Verfasser den Schluss, dass dem Oxyacanthin, sowie dem Berbamin die Formel $C^{18}H^{19}NO^3$ zukommt.

Phytosterin.

$C^{26}H^{44}O + H^2O$.

Im Anfange dieser Arbeit erwähnte ich, dass beim Coliren des alcoholischen Auszugs eine braune schmierige Masse zurück geblieben sei; dieselbe habe ich untersucht, und dabei gefunden, dass sie aus Phytosterin und Fett bestand.

Um das Phytosterin aus dieser Masse rein zu erhalten, habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die Masse wurde mit alcoholischer Kalilauge (1 + 9) versetzt, um das Fett zu verseifen, alsdann die restirende Masse mit Sand bis zur Trockne eingedampft. Im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform extrahirt, ging das Phytosterin mit brauner Farbe in Lösung. Die Chloroform-Auszüge wurden vom Chloroform durch Destillation befreit, die braune dickflüssige Masse in heissem Alkohol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, bis das Phytosterin begann sich auszuscheiden. Nach 24 Stunden hatte sich der grösste Theil desselben ausgeschieden, derselbe wurde alsdann gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen, hierauf in heissem Alkohol wieder gelöst und diese Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Es wollte mir jedoch nicht gelingen auf diese Weise das Phytosterin rein und farblos zu erhalten, obgleich ich dasselbe ungefähr 10 bis 12 Mal auf oben beschriebene Weise behandelte.

Deshalb habe ich die alcoholische Lösung mit frisch ausgeglühter Thierkohle versetzt, dieselbe hierauf einen Tag lang digerirt und die Thierkohle alsdann von der Flüssigkeit wieder getrennt. Durch diese Behandlung habe ich fast farb-

lose Krystalle erzielt, die noch einmal aus Eisessig, dann aus Aether umkrystallisirt wurden, um vollkommen rein und farblos zur Analyse verwandt zu werden. Diese Reinigung ist jedoch mit grossem Verluste verknüpft, da noch viel Phytosterin in der Mutterlauge zurückbleibt, welches sehr schwer vollkommen rein zu gewinnen ist.

Die auf diese Weise erzielten kleinen schuppenförmigen Krystalle schmolzen zwischen 133° und 134° und gaben auch die für das Phytosterin sehr charakteristischen Reactionen:

1) In Schwefelsäure wurde das Phytosterin mit rother Farbe gelöst.
2) In Eisessig farblos gelöst, wurde die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, bluthroth gefärbt.
3) In Chloroform gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wurde das Chloroform schön roth gefärbt, beim Verdunsten des Chloroforms auf dem Uhrglase wurde letzteres schön violett gefärbt, welche Färbung jedoch bald verschwand; auf Zusatz von Schwefelsäure erschien die Flüssigkeit grünlich opalisirend.

Die Analyse des Phytosterins ergab folgende Daten:

0,1200 Substanz erlitten bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,056 = 4,66 % H^2O.

0,0966 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,2954 CO^2 = 83,39 % C;
0,1072 H^2O = 12,33 % H.

Berechnet für $C^{26}H^{44}O.+H^2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	83,89;	83,39;
H	11,82;	12,33;
H^2O	5,00;	4,66.

Hierdurch ist ermittelt, dass in der Wurzel von Berberis aquifolium, wie in so vielen anderen Pflanzentheilen Phytosterin vorkommt.

Es ist aus den vorher angeführten Analysen der Schluss zu ziehen, dass dem Oxyacanthin, dem aus der Wurzel von Berberis aquifolinm gewonnenen Berbamin, sowie dem Oxyacanthin, welches in der Wurzel von Berberis vulgaris enthalten ist, dieselbe Formel $C^{18}H^{19}NO^3$ zukommt.

Hesse[1]) hat dagegen für das Oxyacanthin, welches er aus der Wurzel von Berberis vulgaris gewonnen hat, die Formel $C^{19}H^{21}NO^3$ aufgestellt; derselbe hat jedoch auch Werthe erzielt, die mit der Formel $C^{18}H^{19}NO^3$ übereinstimmen.

Dem Berbamin, welches Hesse aus der Wurzel von Berberis vulgaris gewonnen hat, gab derselbe auch die Formel $C^{18}H^{19}NO^3$.

Trotz der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und in den Reactionen dürfte Oxyacanthin und Berbamin nicht identisch sein, da das Oxyacanthin sowohl durch Natriumsulfat als auch durch Natriumnitrat, das Berbamin dagegen nur durch Natriumnitrat aus seinen Lösungen gefällt wird.

Leider konnte ich diese Untersuchungen über Oxyacanthin und Berbamin nicht weiter ausdehnen, da ich kein Material mehr besass und trotz vieler Bemühungen in ganz Deutschland keine Wurzel von Berberis aquifolium erhalten konnte.

Ich wandte deshalb mein Augenmerk auf das Berberin, welches als hauptsächlichstes Alcaloid in der Wurzel von Berberis aquifolium vorkommt und theile ich, trotzdem schon viele erfolgreiche Arbeiten, so von Perrins, Hlasiwetz,

1) Hesse, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1886. S. 3190.

v. Gilm, Weidel, E. Schmidt, Court, Schilbach, Schreiber vorliegen, auch meine Untersuchungen über dieses Alcaloid mit.

Schwefelsaures Berberin.

$C^{20}H^{17}NO^4H^2SO^4$.

Das aus den Auszügen der Wurzel von Berberis aquifolium durch Schwefelsäure gewonnene Berberinsulfat, habe ich, wie schon im Anfange dieser Arbeit bemerkt, verschiedene Male aus heissem Wasser umkrystallisirt, jedoch hierdurch nicht vollkommen rein erhalten können, da dasselbe stets noch nachweisbare Spuren von Chlor enthielt. Von dieser Verunreinigung habe ich dasselbe folgendermassen befreit:

Das zerriebene schwefelsaure Berberin habe ich durch Erwärmung in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, diese Lösung hierauf mit Aceton versetzt und die Flüssigkeit alsdann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach 24stündigem Stehen hatte sich das Aceton-Berberin vollständig ausgeschieden; dieses wurde gesammelt, mit Wasser so lange abgewaschen, bis keine Schwefelsäure in der ablaufenden Flüssigkeit mehr nachzuweisen war, und alsdann getrocknet. Dieses Aceton-Berberin habe ich in heissem, schwefelsäurehaltigen Wasser gelöst, wodurch sich beim Erkalten die nadelförmigen, gelben Krystalle von reinem, vollständig chlorfreien schwefelsauren Berberin ausschieden. Dieselben wurden gesammelt, abgewaschen, um noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt zu werden. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich nach folgendem Versuch als vollkommen chlorfrei. Eine Probe derselben wurde in einem Silbertiegel mit Salpeter verpufft, die so gewonnene, erkaltete Schmelze hierauf in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und die so erzielte klare Lösung mit Silbernitrat versetzt; es entstand nicht die geringste Trübung von Chlorsilber. Ich hatte ungefähr 40

Gramm reines Berberinsulfat aus der Wurzel von Berberis aquifolium und aus dem Fluid-Extracte erhalten. Ausserdem bezog ich noch von E. Merck in Darmstadt schwefelsaures Berberin, welches ebenfalls chlorhaltig war. Schreiber[1]) machte auch schon früher die Beobachtung, dass sämmtliche Handelssorten Chlor enthielten, aus welchem Grunde auch ich das Präparat von Merck auf näher beschriebene Weise von Chlor befreite, um dasselbe vollkommen rein zu meinen Analysen zu verwenden.

Von dem schwefelsauren Berberin, aus der Wurzel von Berberis aquifolium gewonnen, habe ich, um es als vollkommen reines schwefelsaures Berberin zu charakterisiren, folgende Analysen ausgeführt:

0,2648 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,002 = 0,756% Wasser.

0,2462 Substanz ebenso behandelt verloren 0,0014 = 0,568% H^2O.

Dieser geringe Wassergehalt war nur den Krystallen anhaftende Feuchtigkeit, kein Krystallwasser.

0,1752 Substanz gaben 0,09518 $BaSO^4$ = 0,0326 SO^3 = 18,60% SO^3.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1054 getrocknete Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und mit reducirter vorgelegter Kupferspirale:

0,2147 CO^2 = 55,55 C;
0,0436 H^2O = 4,59 H.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verbrauchte das aus 0,1278 Substanz gebildete Ammoniak 3,15 cbcm $^1/_{10}$ Normal Salzsäure zur Neutralisation, entsprechend 0,00441 N = 3,45% N.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C^{20}H^{17}NO^4H^2SO^4$,

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.

welche schon früher von Perrins, Schmidt, Schreiber aufgestellt ist, überein.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,408;	55,55;
H	4,397;	4,59;
N	3,242;	3,45;
O	29,551;	—
SO^3	18,483;	18,60.

Aceton-Berberin.

$C^{20}H^{17}NO^4(C^3H^6O)$.

Schreiber[1]) giebt bereits in seiner Arbeit über Berberin ein Verfahren für die Darstellung des Aceton-Berberins an, welches jedoch auf jenem Wege nicht vollkommen rein erhalten werden kann. Ich habe dasselbe nach der Methode von Gaze[2]), — worüber derselbe an geeigneter Stelle später auch selbst berichten wird, — dargestellt und es rein und quantitativ aus dem Berberinsulfat nach diesem Verfahren erhalten.

25 Gramm schwefelsaures Berberin wurden in 375 Gramm heissem Wasser gelöst, hierauf 250 Gramm Aceton zugesetzt und diese Mischung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es bildet sich sofort das Aceton-Berberin, welches zunächst in öligen Tropfen in der heissen Flüssigkeit herumschwimmt, nach 24 Stunden hatte sich dasselbe in festen krystallinischen Massen am Boden des Gefässes abgesetzt. Diese Massen wurden gesammelt, alsdann so lange abgewaschen, bis keine Schwefelsäure in dem abfliessenden Wasser mehr nachzuweisen war und im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das auf diese Weise

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.
2) Gaze, Assistent am chem.-pharm. Laboratorium zu Marburg.

gewonnene Aceton-Berberin wurde nochmals in heissem Aceton gelöst, hierauf die filtrirte klare Lösung im Dunkeln zur Krystallisation hingestellt, wodurch ich schöne, gelbliche Krystalle erhielt. Es ist sehr nothwendig, das Licht fern zu halten, da die Krystalle sonst sich an den Spitzen braun färben, auch darf die Mutterlauge nicht eingedampft werden, weil das Aceton-Berberin sich dann verändert und die Lösung stark gebräunt wird.

Die Krystalle lösen sich beim Erwärmen in Alkohol, mit Salzsäure oder Schwefelsäure liefert das Aceton-Berberin die entsprechende salzsaure oder schwefelsaure Verbindung des Berberins.

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, denn 2,0912 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0024 = 0,114% H^2O.

Die Elementar-Analyse gab folgende Zahlen:

0.2146 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,554 CO^2 = 70,04% C;

0,1166 H^2O = 6,03% H.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gebrauchte das aus 0,1982 Substanz gebildete Ammoniak 4,65 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Neutralisation, entsprechend 0,00651 N = 3,28%.

0,3184 Substanz ebenso behandelt, verbrauchte 7,35 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Sättigung entsprechend 0,01029 N = 3,23% N.

Hieraus berechnet sich die Formel $C^{20}H^{17}NO^4(C^3H^6O)$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C =	70,21;	70,04;	
H =	5,865;	6,03;	
N =	3,573;	3,28;	3,23.
O =	20,361;		

Schreiber fand:

	I.	II.
C =	70,69;	70,39;
H =	6,07;	6,06;
N =	3,62.	

Verhalten des frisch gefällten Berberins gegen Aethylenbromid, Aethylenchlorid und Jodaethyl.

Nachdem durch Behandeln des Berberins mit Aceton, ein Aceton-Berberin, sowie durch Behandeln mit Chloroform, ein Chloroform-Berberin von Schreiber[1]) dargestellt worden war, schien es mir von grossem Interesse zu sein, das Verhalten des frisch gefällten Berberins gegen oben genannte Agentien kennen zu lernen, zu welchem Zweck ich verschiedene Versuche in dieser Richtung angestellt habe, deren Resultate ich folgen lasse.

Berberin und Aethylenbromid.

Fein zerriebenes schwefelsaures Berberin habe ich in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit Wasser angeschüttelt und dieser dickflüssigen Masse alsdann soviel Natronlauge zugesetzt, dass die freie Base in Lösung erhalten wurde. Die rothgelb gefärbte Flüssigkeit wurde hierauf mit Aethylenbromid versetzt, das Kölbchen verschlossen und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt. Der gebildete Niederschlag wurde gesammelt, die Mutterlauge mittelst einer Saugpumpe entfernt, und hierauf der Niederschlag in heissem Alcohol gelöst. Es schieden sich beim Erkalten der Lösung sofort schöne, gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.

wurden; auf diese Weise wurden dieselben vollkommen rein erhalten.

Diese Verbindung erwies sich als wasserhaltig, denn 0,5016 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet 0,0368 H^2O = 7,33% H^2O.

0,4806 Substanz ebenso behandelt verloren 0,036 H^2O = 7,49% H^2O.

0,5332 Substanz in derselben Weise getrocknet verloren 0,0410 H^2O = 7,68% H^2O.

0,1530 von der bis zum constanten Gewicht bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Carius 0,0707 AgBr = 19,67% Br.

0,1654 Substanz ebenso behandelt lieferten 0,0737 AgBr = 18,98% Br.

Das aus 0,1638 der bei 100° getrockneten Substanz entwickelte Ammoniak verbrauchte bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 3,4 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Neutralisation, entsprechend 0,00476 N = 2,9% N.

Das aus 0,1784 der bei 100° getrockneten Substanz entwickelte Ammoniak gebrauchte 3,61 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Sättigung, entsprechend 0,005054 N = 2,83% N.

Die Elementar-Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

0,1550 von der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3250 CO^2 = 57,18% C;
0,0704 H^2O = 5,04% H.

Diese Analysenbefunde stimmen mit der Formel für das bromwasserstoffsaure Berberin überein, welche verlangt:

$C^{20}H^{17}NO^4HBr + 2H^2O$.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C	57,695;		57,18;	
H	4,337;		5,04;	
N	3,376;		2,9;	2,83;
Br.	19,216;		19,67;	18,98;
H^2O	7,96;	7,68;	7,33;	7,49.

Aus diesen Zahlen geht zur Genüge hervor, dass bei der Behandlung des frisch gefällten Berberins mit Aethylenbromid ein bromwasserstoffsaures Salz, kein Additionsproduct von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^4(C^2H^4Br^2)$ entsteht, ein solches würde verlangen:

C = 50,478;
H = 4,015;
N = 2,676;
Br = 30,592.

Berberin und Aethylenchlorid.

In analoger Weise habe ich das schwefelsaure Berberin mit Aethylenchlorid zusammengebracht, nachdem die reine Base durch NaOH in Lösung gebracht worden war. Den entstandenen Niederschlag habe ich durch öfteres Umkrystallisiren aus Alcohol rein erhalten; es waren nadelförmige, gelbe Krystalle, welche ebenfalls Krystallwasser enthielten, denn 0,5344 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0464 H^2O = 8,67% H^2O.

0,1408 von der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Carius 0,0529 AgCl = 9,28% Cl.

Das aus 0,1750 von der bis zum constanten Gewicht bei 100° getrockneten Substanz, entwickelte Ammoniak, nach der Methode von Kjehldahl, gebrauchte 4,5 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Sättigung, entsprechend 0,0063 N = 3,6% N.

Die Elementar-Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

0,1123 von der bis zum constanten Gewicht bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

$0{,}2642\ CO^2 = 64{,}16\%\ C;$

$0{,}0452\ H^2O = 4{,}47\%\ H.$

Diese Analysen stimmen mit den Werthen des salzsauren Berberins überein.

Die Formel $C^{20}H^{17}NO^4HCl + 2H^2O$ verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,594;	64,16;
H	4,856;	4,47;
N	3,780;	3,6;
Cl	9,554;	9,28;
H^2O	8,84;	8,67.

Ein Additions-Product von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^3(C^2H^4Cl^2)$ würde verlangen:

C = 60,829;

H = 4,838;

N = 3,225;

Cl = 16,354.

Es entsteht folglich durch Einwirkung des Aethylenchlorids auf frisch gefälltes Berberin nur das chlorwasserstoffsaure Salz, nicht ein Additionsproduct.

Berberin und Aethyljodid.

Nach demselben Verfahren, wie ich die vorhergehenden Salze erhalten habe, habe ich Jodaethyl auf Berberin wirken lassen und erhielt ich einen Niederschlag, der sich in verdünntem Alcohol löste. Nach längerer Zeit gewann ich aus dieser Lösung rothbraune kleine Krystalle, welche gesammelt und analysirt wurden. Dieselben enthielten kein Krystallwasser, denn

0,1056 Substanz verloren bei 106° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,001 H^2O = 0,947% H^2O.

0,1008 Substanz gaben nach Carius 0,0261 AgJ. = 25,89% J.

Bei der Titration des aus 0,1546 Substanz entwickelten Ammoniaks nach der Methode von Kjeldahl, wurden 3,06 cbcm 1/10 Normal-Salzsäure zur Neutralisation verbraucht, entsprechend 0,004284 N = 2,77% N.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1742 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3420 CO^2 = 53,54% C;
0,0754 H^2O = 4,8 % H.

Aus diesen Analysen ergab sich die Formel $C^{20}H^{17}NO^4$ (C^2H^5J), welche verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,773;	53,54;
H	4,492;	4,80;
N	2,861;	2,77;
J	25,837;	25,89.

Durch Einwirkung von Jodaethyl auf Berberin wird folglich ein Additionsproduct geliefert, kein jodwasserstoffsaures Salz.

Reines Berberin.

$C^{20}H^{17}NO^4 + 5^1/_2H^2O$.

Schon Schreiber[1]) macht darauf aufmerksam, dass es ihm nicht gelungen sei, die freie Base aus dem Berberinsulfat durch Kalilauge zu isoliren. Er schlägt deshalb folgendes Verfahren vor, welches auch ich zur Darstellung der reinen Base benutzte, nur habe ich die Base aus dem durch Umsetzen von

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.

Aceton-Berberin gewonnenen Berberinsulfat dargestellt, während Schreiber das schwefelsaure Berberin benutzte, welches er aus Alcohol und heissem Wasser umkrystallisirt hatte.

Zur Darstellung der reinen Base wurde Berberinsulfat in heissem Wasser gelöst, die Lösung alsdann mit soviel starkem Barytwasser versetzt, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Schwefelsäurs mehr nachzuweisen war. Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit hatte eine dunkelrothe Farbe angenommen; der Ueberschuss von Barythydrat wurde durch Einleiten von CO^2 entfernt. Die vollkommen von Barythydrat befreite, klare Flüssigkeit wurde nach dem Eindampfen im Wasserbade zum freiwilligen Verdunsten über Aetzkalk hingestellt, wodurch nach einiger Zeit sich kleine, rothgelbe Krystalle ausschieden. Die am Rande der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle hatten jedoch eine dunkelbraunrothe Färbung angenommen, weshalb die Krystalle noch einmal in heissem Wasser gelöst und die Lösung zur nochmaligen Krystallisation über Aetzkalk hingestellt wurden. Es resultirten hierbei kleine, rothgelbe Krystalle, die zur Analyse verwandt wurden. Das reine Berberin zieht an der Luft mit Begierde Wasser und Kohlensäure an und ist es deshalb erforderlich dasselbe in einem luftdicht schliessenden Gefässe aufzubewahren.

Um den Wassergehalt der Krystalle zu bestimmen, habe ich dieselben im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet; in der athmosphärischen Luft bei 100° getrocknet zersetzte sich die reine Base. Aus diesem Grunde habe ich die Wasserbestimmung in einer Liebig'schen Trockenröhre im Wasserstoffstrome vorgenommen und die Krystalle auf diese Weise im Wasserbade getrocknet. Ich erhielt bei der Bestimmung folgende Werthe:

I. 0,3448 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0724 H^2O = 20,99% H^2O.

II. 0,4760 Substanz ebenso behandelt verloren 0,1078 = 22,64% H^2O.

III. 0,3484 Substanz ebenso behandelt verloren 0,0765 = 21,95% H^2O.

Diese Werthe stimmen mit einem Salz überein, welches $5^1/_2$ Molecüle Krystallwasser enthält; ein solches von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^4 + 5^1/_2H^2O$ verlangt:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
22,81 H^2O;	20,99;	22,64;	21,95% H^2O.

Schreiber hat dagegen bei der Wasserbestimmung andere Werthe gefunden, die im Mittel 25,47% betragen. Diese Zahl würde einem Salze mit 6 Molecülen Krystallwasser entsprechen und verlangte ein solches von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^4 + 6H^2O$ = 24,38% H^2O.

Das im Liebig'schen Rohre nach dem Trocknen bis zum constanten Gewicht zurückgebliebene Berberin war dunkelbraun gefärbt. Das Abwägen der Substanz im Platinschiffchen muss jedoch zum Zwecke der Analyse mit der grössten Sorgfalt geschehen, da, wie oben bemerkt, das reine Berberin mit grosser Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht. Deshalb habe ich das Platinschiffchen mit Substanz in einem fest geschlossenen Trockenrohr gewogen; auch habe ich die Substanz im Platinschiffchen stets vorher bei 90° noch getrocknet; trotzdem zeigte es sich, dass selbst unter diesen Vorsichtsmassregeln das Berberin schon beim Einschütten in das Platinschiffchen Feuchtigkeit angezogen hatte.

0.2124 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,5538 CO^2 = 71,53 C;

0,1114 H^2O = 5,82 H.

0,1798 Substanz in der gleichen Weise behandelt lieferten bei der Verbrennung:

0,4752 CO^2 = 72,03 C;
0,0950 H^2O = 5,87 H.

Diese Werthe stimmen mit denen, welche auch Schreiber[1]) bei seinen Analysen fand, überein; es entsteht also beim Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° das reine wasserfreie Berberin, welches die Formel $C^{20}H^{17}NO^4$ verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C. =	71,623;	71,53;	72,03;
H. =	5,085;	5,82;	5,87.

Schreiber fand:

	I.	II.	III.
C =	71,18;	71,22;	71,26:
H =	5,74;	5,69;	5,70.

Ausserdem habe ich die reine Base noch nach folgendem Verfahren, welches mir durch die Freundlichkeit des Herrn Gaze[2]) mitgetheilt wurde, dargestellt.

10 Gramm zerriebenes Aceton-Berberin, 250 Gramm Chloroform und 30 Gramm Alcohol wurden am Rückflusskühler 12 Stunden lang erwärmt. Es löste sich das Aceton-Berberin mit dunkel rothgelber Farbe in der heissen Flüssigkeit auf, die nach dem zwölfstündigen Erwärmen durch Abdestilliren vom Chloroform befreit wurde.

Die in dem Destillationskölbchen befindliche Berberin-Flüssigkeit wurde zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach Verlauf von 12 Stunden hatten sich schöne rothgelbe Krystalle ausgeschieden, die sich nach längerem Stehen in der Flüssigkeit noch vermehrten. Dieselben wurden gesammelt, alsdann von der Mutterlauge befreit und aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge konnte ich nach dem allmäligen

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.
2) Gaze, Assistent am chem.-pharm. Laboratorium zu Marburg.

Verdunsten des Lösungsmittels auch noch Krystalle erzielen. Auf diese Weise habe ich ungefähr acht Gramm reines Berberin in feinen rothgelben Krystallen erhalten. Dieselben zogen jedoch gleichfalls aus der Luft mit grosser Begierde Wasser an, aus welchem Grunde dieselben sofort nach dem Trocknen in ein luftdicht verschlossenes Gefäss gebracht wurden. Zur näheren Charakterisirung dieser Base wurde die Elementar-Analyse derselben vorgenommen und ergab dieselbe folgende Zahlen:

0,1732 von der lufttrocknen Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3532 CO^2 = 55,93 C;
0,0884 H^2O = 5,70 H.

0,1776 Substanz ebenso behandelt lieferten:

0,3618 CO^2 = 55,56 C;
0,0924 H^2O = 5,78 H.

Diese Werthe stimmen mit denen überein, welche ein Berberin von folgender Zusammensetzung besitzt:

$C^{20}H^{17}NO^4HBr + 5\frac{1}{2}H^2O$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 55,29;	55,93;	55,56;
H = 6,45;	5,70;	5,78;
H^2O = 22,81.		

Um den Wassergehalt zu bestimmen, habe ich dasselbe in einem Liebig'schen Trockenrohr im Wasserstoffstrome im Wasserbade bis zum constanten Gewicht getrocknet und folgende Zahlen gefunden:

0,6162 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0842 H^2O = 13,66% H^2O.

0,7026 Substanz ebenso behandelt 0,1036 H^2O = 14,74% H^2O,

0,7824 Substanz ebenso behandelt 0,1222 H^2O = 15,61% H^2O.

Diese gefundenen Werthe stimmen mit dem Wassergehalt eines Berberins von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^4$ + 5½% H^2O überein, welches beim Trocknen 3 Molecüle verliert; es bleibt also eine Berberin mit einem Wassergehalte von 2½ Molecüle Wasser zurück.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
13,88%;	13,66;	14,74;	15,61.

Dass ein Berberin mit 2½ Molecülen Wasser zurückgeblieben war, bestätigte die Elementar-Analyse, welche ich von diesem Berberin ausführte.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

0,1774 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,4140 CO^2 = 63,64 C;
0,0912 H^2O = 5,70 H.

0,1296 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten ebenso behandelt:

0,3024 CO^2 = 63,63 C;
0,0762 H^2O = 6,53 H.

0,1714 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten ebenso behandelt:

0,3960 CO^2 = 63,01 C;
0,0846 H^2O = 5,48 H.

Diese Zahlen stimmen mit den Werthen der Formel $C^{20}H^{17}NO^4 + 2½H^2O$ überein.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 63,15;	63,64;	63,63;	63,01;
H = 5,78;	5,70;	6,53;	5,48;
N = 3,68;	3,57;	3,86.	

Die Stickstoffbestimmmung nach Kjeldahl lieferte folgende Werthe:

Das aus 0,1242 Substanz (welche im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewicht getrocknet war) entwickelte Ammoniak verbrauchte 3,17 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, entsprechend 0,004438 N = 3,57% N.

Das aus 0,1628 Substanz (welche im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewicht getrocknet war) entwickelte Ammoniak verbrauchte 4,5 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, entsprechend 0,0063 N = 3,86% N.

Diese Werthe stimmen, wie schon oben angegeben, mit dem berechneten überein.

Das nach dem oben angegebenen Verfahren gewonnene Berberin besitzt also auch, wie dasjenige nach der Methode Schreiber dargestellte, $5^1/_2$ Molecüle Krystallwasser und ist die letzte Darstellungsweise der grossen Einfachheit wegen der ersteren vorzuziehen.

Ich glaube jedoch aus den vorhergegangenen Analysen den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Berberin entweder mit $5^1/_2$ Molecülen Wasser krystallisirt oder je nach den Verhältnissen und Bedingungen, die obwalten, auch mit 6 Molecülen Wasser krystallisiren kann. Das nach der Methode von Gaze dargestellte krystallisirte stets mit $5^1/_2$ Molecülen Wasser und verlor beim Trocknen im Wasserstoffstrome 3 Molecüle Krystallwasser, auch zog dasselbe an der Luft keine Kohlensäure, sondern nur Feuchtigkeit an. Das nach der Methode Schreiber dargestellte Berberin verlor beim Trocknen im Wasserstoffstrome sämmtliches Krystallwasser und auch die aus der Luft angezogene Kohlensäure.

Einwirkung von Jodaethyl auf reines Berberin.

Ueber die Einwirkung von Jodaethyl auf Berberin ist schon mehrfach berichtet worden, jedoch herrschen darüber so verschiedene Ansichten, so dass auch ich versuchte, einen kleinen Beitrag zur Entscheidung dieser Frage zu liefern.

Henry[1]) der zuerst über diesen Gegenstand arbeitete, hat ebenso wie später Boeringer[2]) und Schreiber[3]) ein Berberin-Aethyljodid erhalten; Perrins, Jürgensen[4]) sowie Court[5]) gaben jedoch in ihren Arbeiten das Entstehen eines jodwasserstoffsauren Salzes an; Verfasser hat nach folgendem Verfahren gearbeitet und folgendes Resultat dabei erzielt:

Fünf Gramm reines Berberin (nach der Methode von Gaze dargestellt) wurden in einer Druckflasche mit zehn Gramm Jodaethyl sechs Stunden lang im Wasserbade erwärmt, hierauf wurde das Gefäss geöffnet, um das überschüssige Jodaethyl durch Erwärmen zu entfernen. Alsdann wurde die zurückgebliebene Masse in heissem, verdünnten Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten sofort gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten wurden.

Diese Verbindung enthielt kein Krystallwasser, denn

0,4530 Substanz verloren bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet 0,0001 = 0,022% H^2O.

0,1666 Substanz gaben nach Carius 0,0796 AgJ entsprechend 0,0437 J = 25,81% J.

0,2415 Substanz gaben ebenso behandelt 0,117 AgJ, entsprechend 0,0636 J = 26,33% J.

1) Annalen der Chemie und Pharm. 115. S. 132.
2) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. 1885.
3) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.
4) Annalen der Chem. u. Pharm. Suppl. 2, S. 183
5) Court, Inaugural-Dissertation. Freiburg S. 13.

Ein Berberin-Aethyljodid von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^4(C^2H^5J)$ verlangt 25,837% J.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 25,837:	25,81;	26.33% J.

Ein jodwasserstoffsaures Salz dagegen $C^{20}H^{17}NO^4HJ$ = 27,40% J.

Durch diese Analysen ist es schon bewiesen, dass bei der Einwirkung von Jodaethyl auf Berberin sich ein Additionsproduct gebildet hat und daher das Berberin als eine tertiäre Base aufzufassen ist. Doch jetzt war es meine Aufgabe durch Behandeln des Additionsproducts mit feuchtem Silberoxyd die Ammoniumbase zu isoliren.

Zu diesem Zwecke habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Das Berberin-Aethyljodid wurde in heissem, verdünnten Alkohol gelöst und dieser heissen Lösung hierauf allmälig soviel frisch gefälltes Silberoxyd hinzugesetzt, bis in einer abfiltrirten Probe keine Jod-Reaction mehr zu erkennen war.

Das Silberoxyd wirkt in folgender Weise auf das Berberin-Aethyljodid ein:

$$2(C^{20}H^{17}NO^4C^2H^5J) + Ag^2O + H^2O = 2(C^{20}H^{17}NO^4C^2H^5OH) + 2AgJ$$

Aus den Reactionsproducten versuchte ich, nachdem dasselbe durch Filtration vom Jod-Silber und von dem überschüssigen Silberoxyd befreit und etwas eingedampft war, durch allmäliges Verdunsten über Aetzkalk Krystalle zu erzielen. Ich erhielt jedoch nur eine gelbe Masse, die noch einmal in Alkohol gelöst zur Krystallisation bei Seite gestellt wurde. Nach längerer Zeit hatten sich an den Wandungen des Gefässes kleine, gelbe unscheinbare Krystalle gebildet, die gesammelt und etwas ausgewaschen wurden. Dieselben wurden

in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und schieden sich aus dieser Lösung gut ausgebildete, gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die gesammelt und getrocknet wurden.

Dieselben enthielten Krystallwasser denn:

0,2016 Substanz bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet verloren 0,03 H^2O = 14,88% H^2O.

0,1580 Substanz ebenso behandelt verloren 0,0243 H^2O = 15,37% H^2O.

0,1762 von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben nach Carius 0,061 AgCl entsprechend 0,01509 Cl = 8,56% Cl.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C^{20}H^{17}NO^4(C^2H^5Cl) + 4H^2O$, welche verlangt:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 8,88;	8,56:	
H^2O = 15,26;	14,88;	15,37.

Es hatte sich durch Behandeln des Berberins mit Jodaethyl ein Additionsproduct, ferner aus diesem durch Einwirkung von Silberoxyd wahrscheinlich eine Ammoniumbase gebildet, welche mit Chlorwasserstoffsäure ein Berberin-Aethylchlorid geliefert hatte. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel mehr, dass das Berberin eine tertiäre Base ist.

Saures Berberincarbonat.

$C^{20}H^{17}NO^4H^2CO^3 + 5H^2O$.

Schreiber[1]) erwähnt in seiner Arbeit über Berberin, dass es ihm gelungen sei, durch Behandeln des reinen Berberins mit Kohlensäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^4H^2CO^3 + 5H^2O$ zu erhalten.

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.

Es ist dieses Verhalten des Berberins gegen Kohlensäure von um so grösserem Interesse, da dieses Alcaloid demnach ausser den wenigen, anderen kohlensauren Alcaloiden das einzigste wäre, welches eine constante kohlensaure Verbindung lieferte. Aus diesem Grunde schien es mir von grosser Wichtigkeit, auch diese Verbindung herzustellen, um dieselbe nochmals näher zu charakterisiren. Ich habe genau nach dem von Schreiber[1]) angegebenen Verfahren gearbeitet und zwar in folgender Weise:

Das reine Berberin (nach der Methode von Schreiber bereitet) wurde in heissem Alkohol gelöst und in diese klare, concentrirte Lösung, welche durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt wurde, Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet. Es krystallisirten auch bald gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die sich nach Verlauf von 24 Stunden noch vermehrt hatten; dieselben wurden hierauf gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Beim Uebergiessen einiger Krystalle mit Säuren entstand eine lebhafte Kohlensäure Entwicklung, ein Beweis für das Vorhandensein gebundener Kohlensäure.

Da sich diese Verbindung beim Trocknen bei 100° zersetzte, so habe ich dieselbe im Liebig'schen Trockenrohre im Wasserstoffstrome getrocknet, und zeigte es sich, dass sämmtliches Wasser, sowie sämmtliche Kohlensäure bei dieser Behandlung entwichen. Ich habe das Wasser, welches beim Trocknen fortging, in einem gewogenen Chlorcalcium-Rohre, die Kohlensäure mittelst einiger gewogener Kali-Apparate bestimmt und habe ich folgende Zahlen erhalten:

Das Material der Analysen I und II stammte von der ersten, III von einer zweiten, IV und V von einer dritten Darstellung her.

---

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.

Es gaben bei der Behandlung im Wasserbade:

I. 0,3156 Substanz

0,0546 H^2O = 17,30% H^2O;
0,0194 CO^2 = 6,14% CO^2.

II. 0,3524 Substanz

0,0673 H^2O = 19,09% H^2O;
0,0126 CO^2 = 3,57% CO^2.

III. 0,4836 Substanz

0,1050 H^2O = 21,71% H^2O;
0,0364 CO^2 = 7,52% CO^2.

IV. 0,3966 Substanz

0,0742 H^2O = 18,70% H^2O;
0,0336 CO^2 = 8,49% CO^2.

V. 0,2772 Substanz

0,048 H^2O = 17,35% H^2O;
0,021 CO^2 = 7,61% CO^2.

Schreiber fand dagegen folgende Zahlen:

	I.	II.
H^2O =	20,45;	23,51;
CO^2 =	10,79;	9,6.

berechnet für die Formel $C^{20}H^{17}NO^4H^2CO^3 + 5H^2O$.

H^2O = 22,29;
CO^2 = 9,03.

Das bis zum constanten Gewicht im Wasserstoffstrome getrocknete Präparat hatte eine fast schwarze Farbe angenommen und zeigte beim Uebergiessen mit Säuren nicht die geringste Entwicklung von Kohlensäure mehr; wurde jedoch dasselbe einige Zeit der Luft ausgesetzt, so zog es begierig Wasser und Kohlensäure wieder an und konnte ich dann beim Uebergiessen mit Säuren eine Kohlensäure-Entwicklung wieder bemerken.

Die Elementar-Analyse des auf vorher beschriebenen Weise getrockneten, von Kohlensäure und Wasser befreiten Berberins ergab folgende Zahlen:

0,2818 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale:

$$0{,}7390\ CO^2 = 71{,}52\ C;$$
$$0{,}1272\ H^2O = 5{,}01\ H.$$

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche Schreiber gefunden hat, überein und verlangt die Formel des reinen, wasserfreien Berberins $C^{20}H^{17}NO^4$ folgende Werthe:

	Berechnet:	Schreiber:	Verfasser:
C =	71,623;	71,40;	71,52;
H =	5,085;	5,51;	5,01.

Es ist also beim Trocknen das wasserfreie Berberin zurückgeblieben.

Die sehr von einander abweichenden Zahlen bei der Wasser- und Kohlensäure-Bestimmung zeigen zur Genüge, dass hier nicht eine constante saure kohlensaure Verbindung des Berberins vorliegt, sondern nur ein Gemisch, bestehend aus einem sehr kohlensäurehaltigen Berberin, und reinem Berberin; dass Schreiber, wie aus seinen Analysen hervorgeht, eine saure kohlensaure Verbindung des Berberins erhalten hat, kann wohl nur dem Zufall zugeschrieben werden. Verfasser hat, trotzdem er wiederholt diese Verbindung zu erhalten versuchte, dieselbe nie erhalten können, stets nur ein sehr kohlensäurehaltiges Berberin.

Berberinwasserstoffhexasulfid.
$(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$.

Ueber das Verhalten des schwefelsauren Berberins gegen Schwefelammonium liegen zuerst von E. Schmidt Angaben vor: derselbe erhielt ein Berberinwasserstoffhexasulfid und hat auch Schreiber[1]) dieselbe Verbindung mit Leichtigkeit dargestellt.

1) Schreiber, Inaugural-Dissertation. Marburg 1888.

Auch ich habe versucht, dasselbe nach dem von E. Schmidt angegebenen Verfahren darzustellen, und habe ich sowohl mit dem schwefelsauren Berberin, als auch mit dem reinen Berberin die Versuche nach dieser Richtung angestellt.

Es ist mir jedoch nicht gelungen einen Körper von der Zusammensetzung $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$, sondern von der Zusammensetzung $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^5$ zu erhalten.

Verhalten des schwefelsauren Berberins mit Schwefelammonium.

Reines, schwefelsaures Berberin wurde in heissem, verdünnten Alkohol gelöst und dieser heissen Lösung gelbes Schwefelammonium hinzugefügt.

Nachdem diese Mischung in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen war, hatten sich sammetbraune glänzende Krystalle ausgeschieden, die von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, mit Alkohol und Aether nachgewaschen, zwischen Fliesspapier rasch getrocknet wurden. Sofort nach dem Trocknen habe ich die Schwefel-Bestimmung dieser Verbindung gemacht, zu welchem Zwecke ich 0,2762 Substanz in einem Carius'schen Röhrchen abwog, letzteres alsdann mit concentrirter Salpetersäure in einem Rohre einschmolz.

Fünf Stunden lang wurde dieses Rohr auf 180° erhitzt, so dass der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wurde, um nach dem Erkalten des Rohres bestimmt zu werden.

0,2762 Substanz lieferte 0,386 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,05301 S = 18,46% S.

Zu einer zweiten Analyse konnte ich die erhaltenen Krystalle nicht mehr verwenden, da sich die Verbindung schon zersetzt hatte und stark nach Schwefelwasserstoff roch. Aus diesem Grunde habe ich mir diese Schwefelverbindung nochmals dargestellt, und gaben 0,4660 Substanz nach der

Oxydation mit Salpetersäure 0,6140 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,08432 S = 18,39% S.

Ein Berberinwasserstoffpentasulfid $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^5$ verlangt 19,27 S, ein Berberinwasserstoffhexasulfid $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$ dagegen 22,27% S.

Schreiber fand bei seiner Analyse S = 22,32, welcher Werth mit dem für $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$ übereinstimmt.

Verhalten des reinen Berberins mit Schwefelammonium.

Um das Verhalten der reinen Base mit Schwefelammonium kennen zu lernen, versetzte ich eine heisse, alkoholische Berberin-Lösung mit Schwefelammonium. Die klare heisse Lösung wurde 24 Stunden der Kälte sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich reichliche Mengen von braunen Krystallnadeln ausgeschieden hatten. Dieselben wurden gesammelt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen, um rasch zwischen Fliesspapier getrocknet zu werden. Sofort nach dem Trocknen habe ich die Schwefelbestimmung genau in der vorher angegebenen Weise ausgeführt, jedoch habe ich zu jeder Analyse diese Verbindung auf's Neue dargestellt, weil sich die Krystalle so rasch an der Luft zersetzten.

0,365 Substanz gaben nach der Oxydation 0,5264 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,07218 S = 19,77% S.

0,1592 Substanz gaben nach der Oxydation 0,2346 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,0322 S = 20,22% S.

0,3070 Substanz gaben nach der Oxydation 0,440 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,06042 S = 19,68% S.

Diese Werthe stimmen mit denen überein, welche ein Berberinwasserstoffpentasulfid $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^5$ verlangt:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
S = 19,27;	19,77;	20,22;	19,68% S.

Aus diesen Analysenbefunden ist leicht ersichtlich, dass die Verbindungen, welche das schwefelsaure Berberin, sowie die reine Base mit dem gelben Schwefelammonium liefert, sehr leicht veränderlich sind. Daher glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Verbindungen, sowie dieselben mit der Luft in Berührung kommen, sich verändern, Schwefelwasserstoff abgeben und deshalb stets variable Mengen von Schwefel enthalten.

Zusammenstellung der Resultate dieser Arbeit.

1. Die Wurzel von Berberis aquifolium Nutt. enthält ebenso, wie die Wurzel von Berberis vulgaris folgende Alcaloide:

1. Oxyacanthin; 2. Berbamin; 3. Berberin.

2. In der Wurzel von Berberis aquifolium findet sich auch Phytosterin.

3. Dem Oxyacanthin sowohl, als auch dem Berbamin kommt die gleiche Formel $C^{18}H^{19}NO^3$ zu, jedoch sind dieselben nicht identisch.

4. Das Aceton-Berberin ist die geeigneteste Verbindung, um vollkommen reines, schwefelsaures Berberin aus demselben darzustellen.

5. Das Aceton-Berberin eignet sich am vortheilhaftesten zur Darstellung der freien Base.

6. Das Berberin liefert mit Aethylenchlorid, chlorwasserstoffsaures, mit Aethylenbromid, bromwasserstoffsaures Berberin, mit Jodaethyl jedoch ein Additionsproduct.

7. Das Berberin ist eine tertiäre Base.

8. Das Berberin enthält $5^1/_2$ Molecüle Krystallwasser.

9. Das Berberin nach der Methode von Schreiber dargestellt verliert beim Trocknen im H-Strome bei 100° sämmtliches Krystallwasser, das nach der Methode von Gaze bereitete verliert nur 3 Molecüle, behält also $2^1/_2$ Molecüle zurück.

10. Das Berberin geht mit Kohlensäure keine constante Verbindungen ein, sondern zieht nur begierig Kohlensäure an.

11. Sowohl das Berberinsulfat als auch das reine Berberin liefert mit Schwefelammonium Verbindungen, die sich an der Luft sofort zersetzen, daher sehr schwer genau zu charakterisiren sind.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Chem.-Pharm. Institut der Universitiät Marburg unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt ausgeführt. Für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche mein hochverehrter Lehrer meinen Arbeiten stets entgegenbrachte, spreche ich demselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Marburg a./L., im Dezember 1889.